

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 44 05 741 C 1

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 25 D 21/14  
C 25 D 21/18  
C 25 C 1/00

21 Aktenzeichen: P 44 05 741.5-45  
22 Anmeldetag: 23. 2. 94  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 6. 95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

72 Erfinder:  
Schneider, Reinhard, 90556 Cadolzburg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DD 2 15 589 A1

54 Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus Elektrolyten mit Prozeßorganik

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus Elektrolyten, die zur Erzielung von bestimmten physikalischen Eigenschaften Zusätze von Prozeßorganik enthalten. Derartige Zusätze unterliegen einem ständigen Verbrauch beim Galvanisieren. Zersetzungsprodukte sind die Folge, die sich in der gesamten Galvanoanlage und somit auch auf dem Behandlungsgut ablagern. Aufgabe der Erfindung ist es, durch Organikrückstände bedingte Qualitätsmängel der abgeschiedenen Schichten zu vermeiden. Gelöst wird dies durch Begrenzung der Prozeßorganik auf den Elektrolytbereich in der Galvanoanlage, in dem sie prozeßrelevant ist. Der im Kreislauf geführte Elektrolyt wird durch Filter frei von Prozeßorganik gehalten. Die erneute Zudosierung der Prozeßorganik erfolgt in Abhängigkeit vom Verbrauch unmittelbar vor dem prozeßrelevanten Bereich.

DE 44 05 741 C 1

DE 44 05 741 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen unter Verwendung von löslichen oder unlöslichen Anoden.

Die physikalischen Eigenschaften des abgeschiedenen Metalles können durch Zugabe von Stoffen in den Elektrolyten in weiten Grenzen verändert werden. Große Verbreitung haben hierfür organische Zusatzstoffe, die Prozeßorganik genannt, gefunden. Sie bestimmen zum Beispiel Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten wie Glanz, Dehnung und Härte. In der Leiterplattentechnik ist diese Prozeßorganik als Glanzbildner und Einebner bekannt.

Während des Galvanisierens verbraucht sich die Prozeßorganik kontinuierlich in geringen Mengen. Dies geschieht in allen Bereichen der Galvanoanlage, das heißt an der Kathode, an der Anode und im gesamten Elektrolytvolumen. Die verbrauchte Menge der Prozeßorganik muß ergänzt werden. Was in der Regel diskontinuierlich geschieht. Dies ist möglich, weil eine temporäre Überdosierung, d. h. eine in weiten Grenzen zu große Konzentration der Prozeßorganik in dem Elektrolyten auf die Qualität der momentan abgeschiedenen Metallschicht keinen entscheidenden nachteiligen Einfluß hat. Jedoch entstehen hierdurch vermehrt Zersetzungsprodukte und Ablagerungen, und zwar durch den abscheidungsbedingten Verbrauch der Prozeßorganik sowie durch die mindestens zeitweilig zu große Menge der im Elektrolyten befindlichen Organik.

Wegen der sehr aufwendigen analytischen Erfassung der Prozeßorganik im Elektrolyten werden zur Nachdosierung indirekte Größen herangezogen, wie zum Beispiel die umgesetzten Amperestunden des elektrolytischen Prozesses. Fehldosierungen können nicht ausgeschlossen werden. Die daraus resultierenden Qualitätsmängel der abgeschiedenen Schicht treten oft sehr spät zutage, d. h. es können große Schäden entstehen. Ein Beispiel hierfür sind prozeßorganikbedingte Fehler bei Leiterplatten, wie Lochrandabrisse, die sich erst beim späteren Einlöten der Bauteile oder danach auswirken.

Die Zersetzungsprodukte der Prozeßorganik verteilen sich unkontrolliert im gesamten Elektrolyten der Galvanoanlage. Die Verteilung wird gefördert durch prozeßbedingte Elektrolytbewegungen und Lufteinblasungen in der elektrolytischen Zelle sowie durch den im allgemeinen weitverbreiteten Elektrolytkreislauf durch Nebenabteile und Partikelfilter. Diese Filter sind nicht in der Lage, die Zersetzungsprodukte abzutrennen. Die Zersetzungsprodukte sind analytisch nur mit großem Aufwand nachweisbar. Ihre Wirkung auf das Behandlungsgut in der elektrolytischen Zelle ist wegen der Vielfalt der beteiligten Stoffe und wegen der unterschiedlichen Konzentrationen nicht vorhersehbar. Durch die notwendige fortlaufende Ergänzung der verbrauchten Prozeßorganik nimmt auch die Konzentration der Zersetzungsprodukte im Elektrolyten zu. Versuche, dieser schädlichen Anreicherung durch Filterung zu begegnen, haben nur beschränkten Erfolg. Durch die weitläufige Verteilung der Prozeßorganik und ihrer Zersetzungsprodukte in der gesamten Galvanoanlage kann nicht verhindert werden, daß das Behandlungsgut unregelmäßigen Konzentrationen ausgesetzt wird. So schwankt im Bereich des Behandlungsgutes sowohl die dosierungsbedingte Konzentration der Prozeßorganik als auch die Menge der Zersetzungsprodukte. Die Folge hiervon ist, daß die Qualität der auf dein Behandlungsgut abgeschiedenen Metallschicht unkontrollierten Schwankun-

gen unterliegt. So wird zum Beispiel beim Galvanisieren von Leiterplatten die sporadische Bildung von sogenannten Pickeln beobachtet, die sich an Ablagerungsstellen der Zersetzungsprodukte bilden. Behandlungsgut mit diesen punktförmigen Schichtdickenerhöhungen ist im allgemeinen Ausschuß. Desgleichen führt auch eine Griesbildung der abgeschiedenen Schicht, die zeitweise beobachtet wird, zum Ausschuß. Auch die Bruchelongation der Kupferschichten von Leiterplatten nimmt mit fortschreitender Standzeit eines elektrolytischen Bades ab, obwohl die analytisch feststellbare Konzentration der Prozeßorganik in den vorgegebenen Grenzen liegt. Zur Vermeidung einer unzulässigen Ansammlung von Verunreinigungen im Elektrolyten wird dieser kontinuierlich im Kreislauf durch Filter geführt. Verbreitet sind Kerzenfilter, die Partikel bis unterhalb von 0,2 µm abtrennen können. Die organischen Zersetzungsprodukte passieren derartige Filter in der Regel ungehindert. Desgleichen auch die unverbrauchte Prozeßorganik. Der Rücklauf des Filterkreislaufes in den Kathodenraum wird zur Anströmung des Elektrolyten an das Behandlungsgut genutzt.

Werden die zulässigen Grenzen der physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten unterschritten, obwohl die Konzentration der Prozeßorganik ausreichend groß ist, so muß der Elektrolyt gereinigt werden. In einer neuen Galvanoanlage kann bei einem neu angesetzten Elektrolyten dieser Zeitpunkt abhängig von der Stromdichte, schon nach etwa drei Monaten erreicht werden, insbesondere dann, wenn an die Qualität der galvanischen Schicht hohe Anforderungen gestellt werden. Dies ist z. B. in der Leiterplattentechnik der Fall. Die weiteren Reinigungsvorgänge des Elektrolyten und der Galvanoanlage werden in kürzeren Zeitabständen nötig. Ursache hierfür ist die Tatsache, daß es nicht gelingt, die Zersetzungsprodukte der Prozeßorganik die sich nicht nur im Elektrolyten befinden, sondern auch an allen Wandungen, Rohren Anoden und weiteren Badeinbauten, Aggregaten und Geräten ablagern, vollständig zu entfernen.

Die Reinigung des Elektrolyten von organischen Abbauprodukten erfolgt durch eine Aktivkohlebehandlung sowie durch Spülungen aller Behälter und Oberflächen, die mit dem Elektrolyten in Berührung kamen. Hierzu sind teilweise auch toxische Lösungsmittel erforderlich. Zum Nachteil der unvollständigen Reinigung kommt hinzu, daß der Galvanisierbetrieb für etwa einen Tag unterbrochen werden muß. Ferner muß ein Teil des Elektrolyten zusammen mit der Aktivkohle kostenaufwendig entsorgt werden.

Bei Verwendung von unlöslichen Anoden muß der Metallgehalt in der elektrolytischen Zelle entsprechend der Metallabscheidung fortlaufend ergänzt werden. Hierzu eignen sich Metallsalze, die dem Elektrolyten zugegeben werden. Vorteilhafter kann dies mit einem Redoxmittel als Zugabe in den Elektrolyten geschehen. Hierbei handelt es sich um einen reversibel elektrochemisch umsetzbaren Stoff. Ein derartiges Verfahren beschreibt die Patentschrift DD 2 15 589 A1. An den Anoden einer elektrolytischen Zelle oxidiert der Zusatzstoff. Diese oxidierte Stufe des Redoxmittels löst in einem Regenerierraum außenstromlos das elektrolytisch abzuscheidende Metall auf. Dabei wird der Zusatzstoff wieder in den Ausgangszustand reduziert. Die oxidierte Stufe greift eine im Elektrolyten befindliche Prozeßorganik sehr intensiv an, nicht jedoch die reduzierte Stufe. Ferner verringert die Anwesenheit der oxidierten Stufe des Redoxmittels an der Kathode die kathodische

Stromausbeute auf unwirtschaftliche Werte.

Mit diesem Verfahren lassen sich somit nur elektrolytische Prozesse anwenden. Die ohne Prozeßorganik auskommen. Dies ist zum Beispiel bei Mattkupfer der Fall. Müssen aber die abgeschiedenen metallischen Schichten bestimmte physikalische Eigenschaften aufweisen, die nur durch die Zugabe von Prozeßorganik in den Elektrolyten erreichbar sind, so ist dieses Verfahren ungeeignet. Ursache hierfür ist das Vorhandensein der Prozeßorganik zerstörenden oxidierten Stufe des Redoxmittels in der gesamten Galvanoanlage. Desgleichen ist bei diesem Galvanisierungsverfahren auch die Prozeßorganik im Elektrolyten der gesamten Galvanoanlage verteilt. Die Folge sind eine sehr schnelle Zersetzung der Prozeßorganik durch die oxidierte Stufe des Redoxmittels und eine dadurch bedingte schnelle Anreicherung von Zersetzungsprodukten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Metallabscheidung aus Elektrolyten, die organische Zusätze enthalten, anzugeben, das einen kontinuierlichen Betrieb bei gleichbleibender Qualität der abgeschiedenen Schicht unter Bedingungen ermöglicht, die umweltfreundlich und kostengünstig sind. Das Verfahren soll die Verwendung von löslichen und unlöslichen Anoden ermöglichen.

Gelöst wird die Aufgabe durch:

— Räumliche Begrenzung der Prozeßorganik auf prozeßrelevante Teilbereiche des Elektrolyten in der Galvanoanlage, durch ionendurchlässige Trennwände oder durch gezielte Elektrolytführung in der elektrolytischen Zelle.

— Entfernung der betriebsmäßig entstehenden Zersetzungsprodukte einschließlich der nicht verbrauchten Prozeßorganik aus dem im Kreislauf geführten Elektrolyten unmittelbar nach dem elektrolytischen Prozeß.

— Kontinuierliche Zudosierung von neuer Prozeßorganik in der für das Behandlungsgut erforderlichen Mindestmenge und nur in den Teilbereich des Elektrolyten, in dem die Prozeßorganik prozeßrelevant ist, wobei der Ausgangszustand des Elektrolyten, dem die Prozeßorganik zudosiert wird praktisch frei von Organik ist.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand der Fig. 1 bis 4 erläutert. Im einzelnen sind dargestellt in

Fig. 1 Schema einer Galvanoanlage nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Fig. 2 Schema einer Galvanoanlage nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Elektrolytbehälter.

Fig. 3 Schema einer Galvanoanlage mit unlöslichen Anoden zur Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 4 Schema einer Galvanoanlage mit unlöslichen Anoden für plattenförmiges Behandlungsgut nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die schematische Darstellung einer Galvanoanlage in Fig. 1 zeigt einen Badbehälter 1 mit den Anoden 2 für die Vorder- und Rückseite des kathodischen Behandlungsgutes 3.

Die Badstromversorgung erfolgt mittels der Stromquellen 4. Der Badbehälter ist durch Diaphragmen 5 in einen Kathodenraum 6 und in zwei Anodenräume 7

Anodenräume 7 haben die Abläufe 10. Von der Pumpe 11 gefördert, gelangt der Elektrolyt des Kathodenraumes 6 in den Partikelfilter 12 und in den Aktivkohlefilter 13, danach in den Elektrolytbehälter 14. Desgleichen gelangt der Elektrolyt aus den Anodenräumen 7, von der Pumpe 15 gefördert, durch den Partikelfilter 16 in den Elektrolytbehälter 14. Eine weitere Pumpe 17 fördert den Elektrolyt wieder in den Kathodenraum 6 und in die Anodenräume 7 zurück. Die Aufteilung in Teilströme erfolgt über nicht dargestellte Mehrwegeventile. Dem Elektrolytstrom in den Kathodenraum 6 wird die Prozeßorganik zudosiert. Diese wird mittels einer Dosierpumpe 18 aus dem Vorratsbehälter 19 gefördert. Die Verteilung des Elektrolytstromes im Kathodenraum 6 erfolgt durch das Rohr 20.

Die Fig. 2 zeigt schematisch die Galvanoanlage, jedoch ohne den Elektrolytbehälter 14 der Fig. 1. Hier wird der Elektrolyt im Kreislauf geführt und zwar seriell vom Kathodenraum 6 durch die Filter 12 und 13 in die Anodenräume 7 und von dort durch das Filter 16 in den Kathodenraum 6 zurück. Darüber hinaus entspricht die Galvanoanlage in Fig. 2 der Galvanoanlage in Fig. 1.

Die Fig. 3 zeigt schematisch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung von unlöslichen Anoden 21 in einer Galvanoanlage, dessen Elektrolyt in einem gesonderten Regenerierraum 22 mit dem elektrolytisch abzuscheidenden Metall angereichert wird. Der Regenerierraum 22 ist mit Metallstücken 23 befüllt. Dieses aufzulösende Metall ist elektrolytdurchlässig gelagert. Die Kreislaufführung des Elektrolyten entspricht den Abläufen wie sie anhand der Fig. 2 beschrieben wurden.

Fig. 4 zeigt die prinzipiellen Abläufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Galvanoanlage für plattenförmiges Behandlungsgut 24 unter Verwendung von unlöslichen Anoden 25. Das Behandlungsgut 24 wird horizontal durch die Galvanoanlage transportiert. Es wird im Kathodenraum 26 mittels Flutrohren 27 mit Elektrolyt angeströmt. Dieser Elektrolyt ist wieder durch Diaphragmen 28 vom Elektrolyten des Anodenraumes 29 flüssigkeitsdicht, jedoch ionendurchlässig getrennt. Aus dem Kathodenraum 26 gelangt der im Kreislauf geführte Elektrolyt von der Pumpe 30 gefördert in einen Partikelfilter 31 und in einen Aktivkohlefilter 32. Von dort in den Elektrolytbehälter 33. Aus diesem Behälter fördert die Pumpe 35 den Elektrolyt in die Flutrohre 27 zur Kathode und in die Flutrohre 36 zu den unlöslichen Anoden 25. Durch Saugrohre 37 und über den Ablauf 38 gelangt der Elektrolyt von der Pumpe 39 gefördert in den Regenerierraum 40, der mit dem Metall, das aufgelöst werden soll, befüllt ist. Durch den anschließenden Partikelfilter 41 wird der mit Metallionen angereicherte Elektrolyt dem Elektrolytbehälter 33 wieder zugeführt. In diesem Behälter 33 kann zur Aufnahme von möglicherweise noch im Elektrolyten befindlicher Prozeßorganik Aktivkohle 42 gelagert sein. Die Prozeßorganik im Vorratsbehälter 43 wird von der Dosierpumpe 44 gefördert dem Elektrolyten beigegeben, der in den Kathodenraum 26 eingeleitet wird. Die in Fig. 4 schematisch dargestellte Galvanoanlage kann auch mit löslichen Anoden betrieben werden. In diesem Falle entfällt der Regenerierraum 40.

Die Besonderheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachfolgend weiter erläutert.

Der für die Prozeßorganik prozeßrelevante Bereich des Elektrolyten wird durch ein oder mehrere Diaphragmen räumlich klein gehalten. Beim Galvanisieren ist dieser Bereich in der Regel nur der Kathodenraum.

Hier befindet sich die Prozeßorganik in einer Konzentration, die nicht größer ist, als sie zur Erzielung von qualitativ einwandfreien metallischen Schichten nötig ist. Mindestens ein Diaphragma 5 teilt die elektrolytische Zelle der Fig. 1 in zwei Elektrolytbereiche, nämlich in den Anodenraum 7 und in den Kathodenraum 6.

Der Elektrolyt des Kathodenraumes 6 wird mittels einer Pumpe 11 im Kreislauf geführt. Unmittelbar nach der elektrolytischen Zelle sind in den Fig. 1 bis 4 als Beispiel ein Partikelfilter 12 sowie ein Aktivkohlefilter 13 zur Entfernung der organischen Bestandteile des Elektrolyten angeordnet. Das Aktivkohlefilter ist so groß dimensioniert, daß praktisch die gesamte noch im Elektrolyten befindliche Prozeßorganik und ihre Zersetzungsprodukte kontinuierlich entfernt werden.

Bei hoher Schmutzfracht des Behandlungsgutes kann für den Kathodenraum ein zusätzlicher Elektrolytkreislauf durch ein weiteres Partikelfilter geführt werden. Desgleichen kann bei zum Beispiel starkem Anodenschlammfall ein zusätzlicher Filterkreislauf mit separatem Filter für den Anodenraum eingerichtet werden. Dies hat den Vorteil, daß die Elektrolytumlaufmenge des Kreislaufes durch das Partikelfilter 12 und durch das Aktivkohlefilter 13 dem Prozeßorganikverbrauch der elektrolytischen Zelle genauer angepaßt werden kann.

Für die Filter 12, 13, 16, 31, 32 können in der Praxis alle bekannten Mittel und Methoden zur Anwendung kommen, wie zum Beispiel Wickelkerzenfilter, Scheibenfilter, Anschwemmfilter, Schwerkraftabscheider, Molekularsiebe, Aktivkohlebehandlung, Osmosefilter, Ionenaustauscher sowie weitere physikalisch oder chemisch wirkende Trenneinrichtungen. Ferner ist die Anwendung von elektrischen Potentialen zur Erzeugung von elektrischen und magnetischen Feldern in Filtern möglich.

Nach den Filtern gelangt der Elektrolyt bei der Anwendung des Verfahrens nach Fig. 1 in einen Elektrolytbehälter 14 und erst von dort wieder in die elektrolytische Zelle. Der Elektrolyt im Elektrolytbehälter 14 ist erfindungsgemäß weitgehend frei von Prozeßorganik. Organikbedingte Zersetzungsprodukte können sich hier also nicht bilden. Damit entstehen auch keine der eingangs beschriebenen störenden Organikablagerungen. Eine weitere Pumpe 17 fördert den prozeßorganikfreien Elektrolyt in die elektrolytische Zelle zurück. Im allgemeinen muß nur der dem Kathodenraum zugeführte Elektrolyt mit neuer Organik durch kontinuierliche Dosierung angereichert werden. Zweckmäßig geschieht dies, bevor der Elektrolyt in den Kathodenraum 6 gelangt. In Ausnahmefällen kann auch dem Elektrolyt, der in den Anodenraum eingeleitet wird, eine spezifische Organik zudosiert werden. Die Restmenge wird im Elektrolytkreislauf nach der elektrolytischen Zelle ebenfalls wieder herausgefiltert. Hierzu können individuell auf die Organik abgestimmte Filter verwendet werden. Diese Situation ist in den Figuren nicht dargestellt. Vorteilhaft bei der Erfindung ist, daß diese Dosierungen immer von einer gleichen Konzentration der Prozeßorganik im Elektrolyten ausgehen können, nämlich von der Konzentration null. Das heißt, es entspricht praktisch einem Neuanfang. Hierfür sind die Dosierungsmengen der Prozeßorganik je Komponente pro Elektrolytvolumeneinheit bekannt und somit sehr genau und ohne großen technischen Aufwand zu ergänzen. Das permanente Nachdosieren stützt sich also nicht auf die Analyse der Prozeßorganik, was technisch sehr aufwendig ist, wie zum Beispiel die zyklische Voltammetrie. Sporadische Kontrollen beschränken sich nur auf den Nach-

weis von Prozeßorganik in Bereichen, die erfindungsgemäß organikfrei sein sollen.

Die Nachdosierung der Prozeßorganik erfolgt kontinuierlich oder quasikontinuierlich so, daß sich in der elektrolytischen Zelle und dort nur in dem prozeßrelevanten Raum, gerade wieder die erforderliche Konzentration einstellt. Als Dosierort eignet sich eine Impfstelle im Rohrleitungssystem des Elektrolytkreislaufes in der Nähe der elektrolytischen Zelle. Der Verbrauch an Prozeßorganik nach dem volumenmäßig gering. Weil das Dosieren von größeren Volumina technisch einfacher ist, kann die Prozeßorganik so weit vorverdünnt werden, wie es die Ausschleppung des Elektrolyten aus der elektrolytischen Zelle durch das Behandlungsgut zuläßt. Zur Verdünnung werden geeignete Flüssigkeiten oder der Elektrolyt selbst herangezogen. Die kontinuierliche Dosierung dieser Prozeßorganik in die Impfstelle und ihre Durchmischung in der Rohrleitung gewährleistet ihre gleichmäßige Verteilung im prozeßrelevanten Raum der elektrolytischen Zelle.

In einem weiteren Anwendungsfalle entsprechend der Fig. 2 wird der Elektrolyt dem Kathodenraum 6 entnommen und nach der Filtrierung frei von Prozeßorganik in den Anodenraum 7 geleitet. Von dort wird er wieder in den Kathodenraum mittels der Pumpe 15 zurückgepumpt, wobei dieser Elektrolyt wie beschrieben mit Prozeßorganik durch Dosierung angereichert wird. Der anhand der Fig. 1 beschriebene Elektrolytbehälter 14 entfällt hier.

Auf die Verwendung von Diaphragmen zur Vermeidung einer Durchmischung der Elektrolyten der Anodenräume vom Elektrolyten des Kathodenraumes kann auch verzichtet werden. In diesem Falle ist die Strömungsführung der in die elektrolytische Zelle zurückgeleiteten Elektrolyten derart zu wählen, daß eine Durchmischung nicht stattfindet. Mit Hilfe von Flutrohren im Bereich der Trennlinie ist dies realisierbar. In Fig. 4 werden mit den Flutrohren 36 die Anoden 25 und mit den Flutrohren 27 wird die Kathode gezielt angeströmt. Bei ausreichender Elektrolytumlaufmenge kann das Diaphragma 28 entfallen.

Bei der Verwendung von unlöslichen Anoden kann die Ergänzung des Metallgehaltes im Elektrolyten mit Hilfe eines Redoxmittels erfolgen. Es muß jedoch dafür gesorgt werden, daß die Prozeßorganik, die an der Kathode benötigt wird, nicht mit der oxidierten Stufe des Redoxmittels vermischt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren löst genau diese Anforderung. Die Prozeßorganik befindet sich durch Diaphragmen 5, 28 getrennt nur im Kathodenraum 6, 26, der frei von der aggressiven oxidierten Stufe des Redoxmittels ist. Somit ist hier die Organik geschützt. Der Anodenraum 7, 29 und der sich daran anschließende Regenerierraum 22, 40 ist frei von Prozeßorganik, beinhaltet jedoch die oxidierte Stufe des Redoxmittels, die zur Auflösung des Metalles im Regenerierraum 22, 40 erforderlich ist.

Wenn zusätzlich durch Angebot einer genügend großen wirksamen Oberfläche des aufzulösenden Metalles im Regenerierraum 22, 40 dafür gesorgt wird, daß alle hier im Elektrolyten befindlichen Ionen der oxidierten Stufe des Redoxmittels reduziert werden, ist der vom Regenerierraum in den Kathodenraum zu fördernde Elektrolyt frei von aggressiven Stoffen, die dort die Prozeßorganik angreifen würden. Die Anwendung der Erfindung erlaubt somit auch die vorteilhafte Anwendung von unlöslichen Anoden, die Metallanreicherung des Elektrolyten mit Hilfe eines Redoxmittels und den Einsatz von Prozeßorganik zur Erzielung von bestimmten

physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet ein dauerhaft hochqualitatives Abscheiden von metallischen Schichten aus Elektrolyten, die Zusätze von Prozeßorganik enthalten. Dabei ist die Verwendung von löslichen und unlöslichen Anoden möglich. Ferner stellt das Verfahren sicher, daß das Dosieren der qualitätsentscheidenden Prozeßorganik unter Bedingungen stattfindet, die auf einfache Ausgangszustände der Konzentrationen der Prozeßorganik zurückzuführen sind. Daraus resultiert eine technisch sehr einfache und reproduzierbare Prozeßführung. Eine aufwendige analytische Istwerterfassung der Prozeßorganik im Elektrolyten ist nicht erforderlich. Dies schließt ein, daß jede beliebige Prozeßorganik in jeder beliebigen, insbesondere minimalen Konzentration verwendet werden kann, ohne die Analytik darauf abstimmen zu müssen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen mit vorbestimmten physikalischen Eigenschaften unter Verwendung von löslichen oder unlöslichen Anoden in einer elektrolytischen Zelle und mit im Kreislauf geführten Elektrolyten, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der elektrolytischen Zelle der Elektrolyt so geführt wird oder durch ionendurchlässige Mittel so getrennt wird, daß eine Durchmischung der Elektrolyten in den Anodenräumen mit dem Elektrolyt des Kathodenraumes verhindert wird, daß die zur Erzielung der physikalischen Eigenschaften erforderliche Prozeßorganik nur dort zudosiert wird, wo sie prozeßrelevant ist und in einer Menge, die mindestens dem fortlaufenden Verbrauch entspricht und daß im Elektrolytkreislauf Filter vorhanden sind, die die unverbrauchten Restmengen der Prozeßorganik und ihre Zersetzungsprodukte abtrennen, so daß der Elektrolyt in allen anderen Bereichen der Galvanoanlage weitgehend frei von Prozeßorganik und von Zersetzungsprodukten der Prozeßorganik ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kathodenraum und in den Anodenraum jeweils spezifische Prozeßorganik zudosiert wird und daß im Elektrolytkreislauf nach diesen Räumen verbliebene Reste dieser Organik durch individuelle Filter wieder entfernt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der elektrolytischen Zelle die Anodenräume vom Kathodenraum ionendurchlässig, jedoch nicht elektrolytdurchlässig mittels Diaphragma zur Vermeidung der Durchmischung beider Elektrolyten getrennt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Strömungsführung des in die elektrolytische Zelle zurückgeführten Elektrolyten eine Durchmischung der Elektrolyten der Anodenräume mit dem Elektrolyten des Kathodenraumes weitgehend vermieden wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Entfernung der Prozeßorganik und ihrer Zersetzungsprodukte aus dem Elektrolyten physikalisch und/oder chemisch wirkende Trennreinigungen verwendet werden, wie zum Beispiel Wickelkerzenfilter, Scheibenfilter, Anschwemmfilter, Schwerkraftabscheider, Aktivkohlefilter, Osmosefilter, Moleku-

larsiebe und Ionenaustauscher.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Elektrolytbehälter (14, 33) Aktivkohle (42) eingebracht wird zur Entfernung von noch im Elektrolyten verbliebener Prozeßorganik.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6) dadurch gekennzeichnet, daß infolge von nahezu fehlender Prozeßorganik im Elektrolyten an der Dosierstelle die Menge der nachzudosierenden Prozeßorganik nur vom Elektrolytvolumen, das im Kreislauf geführt wird und nicht von laufenden Analysen abgeleitet wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine serielle Elektrolytkreislaufführung vom Kathodenraum durch Filter in die Anodenräume und von dort wieder in den Kathodenraum die Verwendung eines Elektrolytbehälters (14, 33) nicht erforderlich ist.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß für den Kathodenraum und/oder Anodenraum zusätzliche separate Elektrolytkreisläufe zur Filtrierung geführt werden.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von unlöslichen Anoden die Anreicherung des Elektrolyten mit dem abzuscheidenden Metall durch Zugabe eines elektrochemisch reversibel arbeitenden Redoxmittels in den Elektrolyten zur Auflösung des Metalles in einem Regenerierraum (23 40) außerhalb der elektrolytischen Zelle erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch einen Regenerierraum, dessen Metallfüllmenge (23) eine wirksame Oberfläche hat, die so groß bemessen ist, daß praktisch alle ihm im Elektrolytkreislauf zugeführten metallösenden Ionen des Redoxmittels außenstromlos reduziert werden bei gleichzeitiger Auflösung des Metalles.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

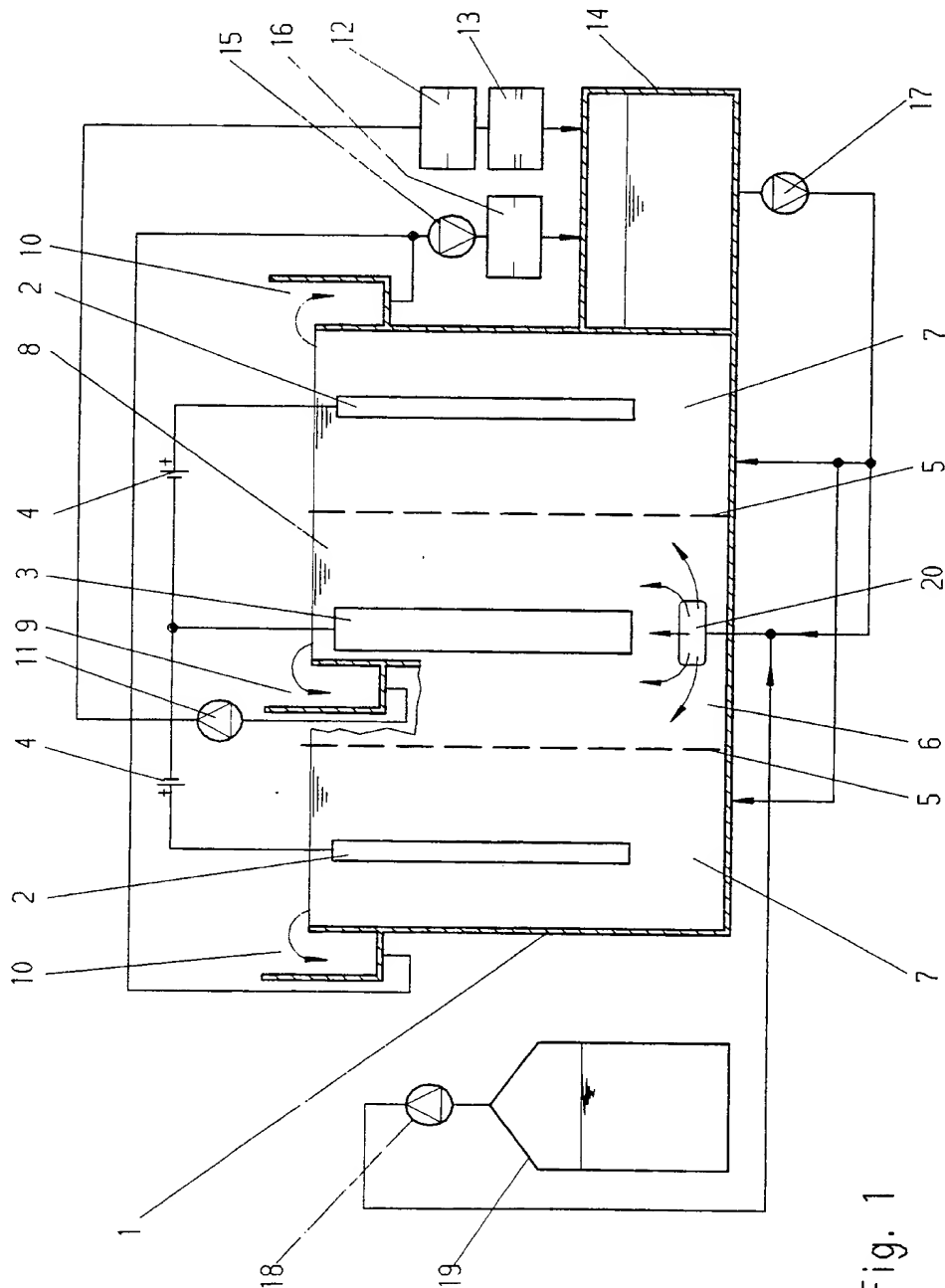


Fig. 1

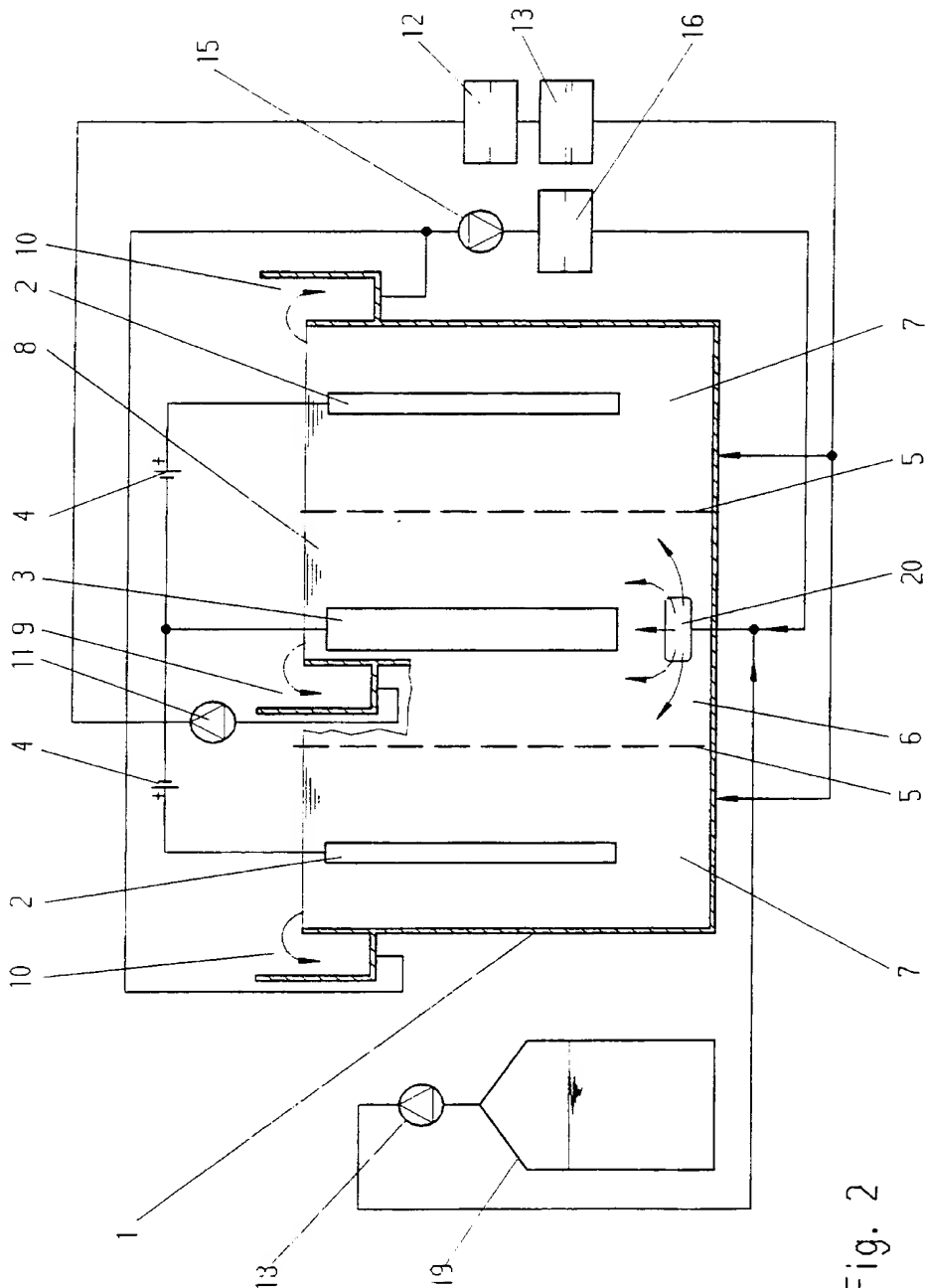


Fig. 2



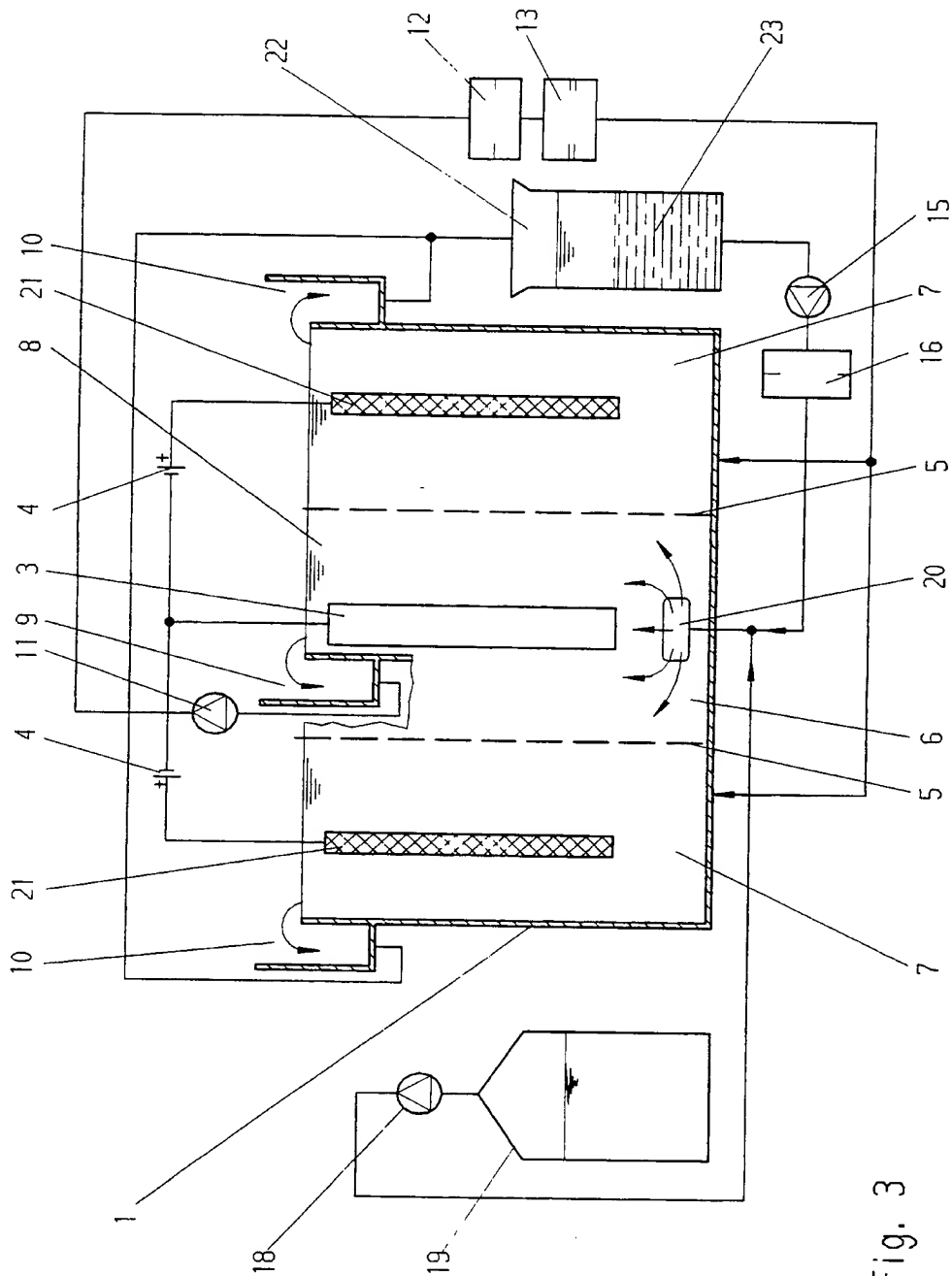


Fig. 3

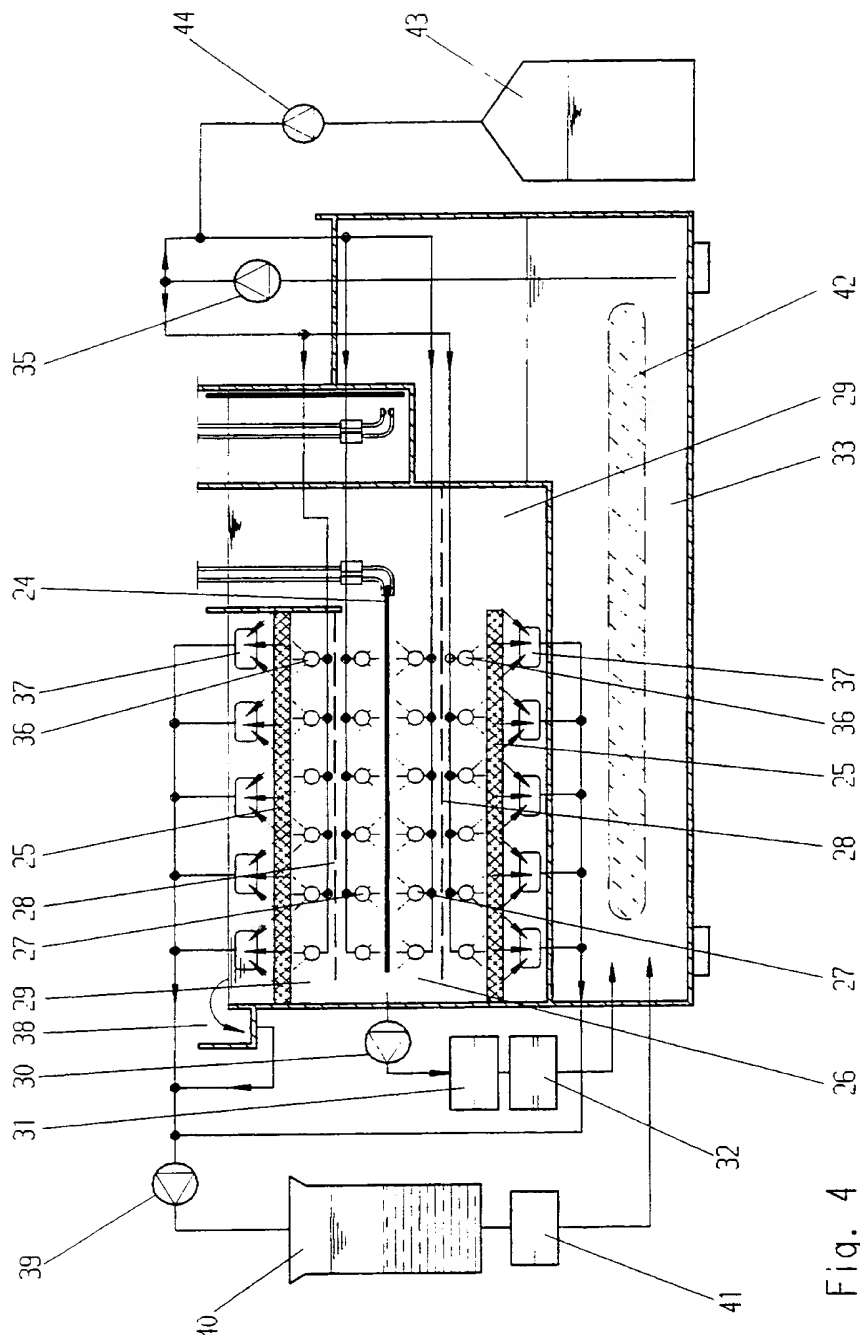


Fig. 4